

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4115670号
(P4115670)

(45) 発行日 平成20年7月9日(2008.7.9)

(24) 登録日 平成20年4月25日(2008.4.25)

(51) Int. Cl.			F I		
A 6 1 L	9/01	(2006.01)	A 6 1 L	9/01	H
C 1 1 B	9/00	(2006.01)	A 6 1 L	9/01	Q
C 1 1 C	5/00	(2006.01)	C 1 1 B	9/00	Z
D 0 6 M	13/224	(2006.01)	C 1 1 C	5/00	
A 6 1 K	8/37	(2006.01)	D 0 6 M	13/224	

請求項の数 11 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-602031 (P2000-602031)
 (86) (22) 出願日 平成12年3月1日(2000.3.1)
 (65) 公表番号 特表2004-500143 (P2004-500143A)
 (43) 公表日 平成16年1月8日(2004.1.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2000/005466
 (87) 国際公開番号 W02000/051560
 (87) 国際公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)
 審査請求日 平成15年1月22日(2003.1.22)
 (31) 優先権主張番号 60/122, 438
 (32) 優先日 平成11年3月2日(1999.3.2)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 09/515, 475
 (32) 優先日 平成12年2月29日(2000.2.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 507180412
 クエスト インターナショナル サービス
 ズ ペーフェー
 オランダ国 1 4 1 1 ジーピー ナール
 デン ハイザーストラートウエイ 2 8
 (74) 代理人 100071755
 弁理士 斉藤 武彦
 (74) 代理人 100070530
 弁理士 畑 泰之
 (72) 発明者 ストレイト, アラン エル
 アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7
 8 7 1 スパータ ニュースター リッジ
 4 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 臭気中和剤を含有する芳香組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香成分と、悪臭分含有製品から悪臭分の放出の減少を可能にする有効量のウンデシレン酸及びその誘導体から選ばれるウンデシレン酸成分とを含有すると共に、ウンデシレン酸成分が 5 / 9 5 ~ 3 0 / 7 0 の範囲の比でメチルエステルを含有するものであることを特徴とする悪臭分の放出の減少を可能にするための組成物。

【請求項 2】

ウンデシレン酸成分がウンデシル酸のメチルエステルとメチルエステル以外のアルキルエステルからなる請求項 1 の組成物。

【請求項 3】

ウンデシレン酸成分の含有量が芳香成分の重量%にほぼ等しい比率である請求項 1 又は 2 の組成物。

【請求項 4】

ウンデシレン酸成分の含有量が芳香成分の重量%の約 5 0 % である請求項 1 又は 2 の組成物。

【請求項 5】

ウンデシレン酸のメチルエステル以外のアルキルエステルがウンデシレン酸のエチルエステルである請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項の組成物。

【請求項 6】

組成物がウンデシレン酸成分と芳香成分と媒体とからなるプレミックスの形態にありウ

10

20

ンデシレン酸成分の濃度がプレミックス用媒体の5～50重量%である請求項1～5のいずれか1項の組成物。

【請求項7】

芳香成分と、悪臭分含有製品から悪臭分の放出の減少を可能にする有効量のウンデシレン酸及びその誘導体から選ばれるウンデシレン酸成分とを含有すると共に、ウンデシレン酸成分が5/95～30/70の範囲の比でメチルエステルを含有する組成物を悪臭分含有製品に付与することを特徴とする製品からの悪臭分の放出を減少する方法。

【請求項8】

組成物が芳香成分とウンデシレン酸成分と媒体とを混合したプレミックスである請求項7の方法。

【請求項9】

ウンデシレン酸のメチルエステル以外のウンデシレン酸成分がウンデシレン酸のエチルエステルである請求項7又は8の方法。

【請求項10】

組成物の形態が溶液、懸濁液、乳化液、発泡体、粒状物、ゲル、エーロゾル、非エーロゾル、マイクロカプセル、プラスチック、ポリマー又は粉末の形態にある請求項7～9のいずれか1項の方法。

【請求項11】

悪臭含有製品がローソク、カーペットケア製品、浴室ケア製品、乳児ケア製品、デオドラント剤、発汗防止剤、生理用製品、空気清浄剤、香料製品、コロソ、成人失禁製品、布/洗濯製品、経口衛生剤、家庭用洗剤、ヘアケア製品、ハンドクリーナー、ふきとり布、口臭防止剤、脱毛剤、殺虫剤及び忌避剤からなる群から選ばれる請求項7～10のいずれか1項の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は悪臭又は悪い風味を中和または減少するための組成物及びその使用方法に関する。より具体的には、本発明は芳香成分（フラグランス成分とフレーバー成分を総称する）と共にウンデシレン酸、そのエステル及び/又は塩を用いること、及び芳香成分の効果を維持しながら望ましくない香気や風味の臭気中和をもたらすために上記を含有する製品に関する。

【0002】

本発明の組成物は、望ましい芳香成分と共に、望ましくない香気や風味の除去活性を維持しながら望ましい蒸発芳香成分の除去を最小にするような濃度でウンデシレン酸、そのエステル及び/又は塩を含有する。

本発明は非限定的な例として繊維布帛やリネン用スプレー、ローソク、カーペット脱臭剤、ハンド衛生ゲル、ルームスプレー及び経口ケア製品（デントリフリスやマウスウォッシュ等）等の広範な製品に利用しうる。

【0003】

【従来の技術とその課題】

芳香成分はしばしば美感的効果を付与するのに用いられている。組成物からの特定の芳香成分の放出は組成物が効果的でないことを示したり、強度、清潔さ及び有用性等の特定の特性と関連する信号として機能しうる。芳香成分は多くの消費者最終製品に加えられて製品の品質や価値を示すセンサー信号を付与している。

【0004】

組成物の実用性は望ましくない香気や風味（以下「悪臭分」（mallesensory agents）と称する）を生ずる望ましくない不純物や分解生成物等で組成物が汚染されることによって制限されることが多い。悪臭分の生成を避けることが望ましいとされ、またたとえば抗菌剤を用いて悪臭分をもたらす微生物の数を減少させるとき等にはそれが実用的だが、悪臭分にさらされる環境で用いる組成物の汚染を防ぐことは不可能な場合が多

10

20

30

40

50

い。

【0005】

組成物中の望ましくない香気及び風味は（たとえば悪臭分を望ましくない香気及び/又は風味を欠く付加体やさらなる分解生成物等の新しい組成物を生ずるような薬剤と反応させることによって）悪臭分を化学的に変性し、組成物からの悪臭分の放出を（木炭やゼオライト等の別の成分上に悪臭分を吸収及び/又は吸着する等によって）減少するか、（揮発性を小さくした）悪臭分の蒸気圧を減少するか、又は（溶媒抽出によって）組成物から悪臭分を除去することによって改善しうる。望ましくない香気及び風味はまた悪臭分をマスクするに足る適切な量の芳香成分を用いることでも改善しうる。

【0006】

文献未記載の植物抽出物から単一又は多成分合成化合物に至る多くの化合物が悪臭減少に提案されている。フライ等の米国特許第3,923,005号には、子ねこからの臭気の除去にクロロフィルを用いることが開示されており、米国特許第4,989,727号には植物から抽出した脱臭成分からなる脱臭剤が硫黄及び窒素化合物臭を含む多くの臭気に有用であることが開示されている。

【0007】

小林等の米国特許第4,909,986号には、少なくとも100,000の平均分子量をもつ水溶性有機ポリマーが脱臭剤として有用であることが開示されている。

上田等の米国特許第4,959,207号には、ウンデシレン酸無水物と銅化合物との混合物が開示されている。

【0008】

カルホーンの米国特許第3,091,511号には、フェノール及びp-アセチルアミノフェノールのサリシルウンデシレン酸エステルが開示されている。

ウォルフ等の米国特許第5,718,887号には、オメガ-アルカンジカルボン酸とオリゴグリセロールのモノカルボン酸エステルが体臭の減少に有効であることが開示されており、ピロソフ等の米国特許第5,534,165号には脱臭剤としてのベーターシクロデキストリンが開示されている。

【0009】

脱臭活性をもつといわれている多くの化合物のなかにウンデシレン酸とその誘導体がある。ウンデシレン酸($C_{11}H_{20}O_2$)は涙や汗のなかにみられる天然産の酸である。通常は、ひまし油からしばしば誘導される、 C_{18} を C_7 及び C_{11} にクラッキングすることで誘導される(C_{11} はウンデシレン酸又はウンデカノン酸として知られている)。

【0010】

ウンデシレン酸及びその誘導体は興味ある生化学的特性を示し、殺シラミ剤（たとえば米国特許第5,416,116号参照）、野鳥忌避剤（農作物の損傷に対する保護 - たとえばDE-A-1,792,467参照）等の多くの製品に用いられている。当初、ウンデシレン酸はその静菌活性（米国特許第3,762,875号参照）及び静真菌活性（米国特許第3,882,868号、第3,899,616号及び第4,462,981号参照）に基づく脱臭剤として提案された。静菌及び静真菌分解生成物はしばしば悪臭を有する。その後ウンデシレン酸と多くのその誘導体は有効な脱臭剤であることが認められた。

【0011】

ウンデシレン酸は動物の子用箱を含むいくつかの製品に脱臭剤として用いられてきた（米国特許第4,517,919号には動物の子用箱に用いるための可撓性吸収パッド中にウンデシレン酸を用いることが開示されている）。また他の脱臭剤と組合せて脱臭効果を高めることも行なわれている。たとえば米国特許第5,182,103号にはアルミノメタシリケート被覆複合体とウンデシレン酸を組合せると、冷蔵庫、台所用カン、自動車、くつの中じき、紙オムツ、生理用製品及び一般の室内用品用の改良された脱臭剤をもたらすことが開示されている。

【0012】

特にウンデシレン酸のエステル誘導体は優れた脱臭活性をもつことが知られている。ウン

10

20

30

40

50

デシレン酸のポリオキシアルキレン及び単純アルキルエステルは動物の排出物の処理に有効であることが知られている。たとえば米国特許第5,275,783号にはウンデシレン酸のポリアルキレンエステルが液体肥料の脱臭に有効であることが開示されており、また米国特許第5,338,511号にはウンデシレン酸のアルキル及びポリオキシアルキレンエステルを0.01-5重量%の濃度で用いると排液スラッジの脱臭に有効であることが開示されている。また米国特許第5,720,947号には動物の排出物の脱臭にウンデシレン酸、そのエステル及びそのポリオキシアルキレン化エステルをスーパーホスフェートと組合せて用いることが開示されている。これらのエステル誘導体は製紙ミル流出液の脱臭(米国特許第5,439,641号参照)、悪臭性の動物のエサからの臭気除去(米国特許第5,747,090号及びEP-O-434-524参照、これらにはウンデシレン酸のアルキル又はポリオキシアルキレンエステル、及びそのメチル、プロピル、ヘキシル及びドデシルエステル誘導体での脱臭が開示されている)、及びフィルター、真空洗浄バッグ、ナピー及び空気清浄用拡散機等にみられる紙製品、カップボード及び不織布の脱臭(米国特許第5,976,460号参照)にも用いられている。ウンデシレン酸エステル誘導体をポリエーテルエステルアミドと組合せて脱臭剤として用いることもヨーロッパ公開特許出願第0596772号に開示されている。

10

【0013】

ウンデシレン酸及びその誘導体は悪臭分の蒸発を低下させる複雑な系を形成してその気相中の密度を人の嗅覚レセプタによって検知可能な量まで低下させることで脱臭効果を示すものと思われる。これはガスクロマトグラフィーやマススペクトルといった最新の分析技術でガス相中の悪臭分の密度の低下が認められることからわかる。ウンデシレン酸又はその誘導体と悪臭生成物質との物理的混合やスプレー等で生ずる緊密接触が悪臭の発生低下に必要であると一般に思われていた。

20

【0014】

ウンデシレン酸及びそのエステル誘導体の脱臭作用はそのウンデシレン酸誘導体の固有の香気とは独立であると思われる。たとえば、メチルウンデシレート、公知のカーネーションベース(米国特許第4,137,677号及び第4,250,001号参照)、及びエチレンウンデシレネートはリンス工程や乾燥工程を通して布や体に残る成分である「持続性香料成分」(たとえば米国特許第5,500,137号、第5,500,138号、第5,500,154号、第5,531,910号、第5,790,404号及び第5,849,310号参照)、及び「アンコールマスキング」剤(米国特許第5,843,881号参照)と同様の特徴をもち、それぞれのウンデシレネートエステルの香気による悪臭マスキングによるよりも大きく悪臭を低下させる。

30

【0015】

ウンデシレン酸誘導体の付与は、スラッジ、パーソナルケア製品、紙製品及び動物のエサ等の非消毒物質からの臭気の除去に制限されていた。多くのウンデシレン酸誘導体は無毒だが、これらの酸及び誘導体は人の消毒食品や痰(たとえばうがいや歯みがき)の悪臭の低下には用いられていない。

ウンデシレネート誘導体及びそれらの塩は悪臭の減少に有効だが、それらはいずれも悪臭と望ましい臭(たとえば香料や付香剤)の両方を非選択的に除去すると思われる点で大きな欠点がある。

40

それ故、望ましい芳香の放出に対する悪影響なしに又はこれらの最終用途での有効性に実質的な影響なしに、ウンデシレン酸、そのエステル及び塩の有利な悪臭中和及び保持性を維持するような組成物と使用方法が望まれる。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明は種々の消費者製品に含有させるための悪臭分中和性組成物を含む芳香組成物を提供する。特に、上記の中和性組成物を芳香成分と所定の割合でプレミックスすることにより、所望の芳香成分の有利な制御された放出を可能にしながらか悪臭分の中和性を高めた芳香組成物を提供する。本発明はまた芳香成分の放出を長期化し且つそれを望ましくない香

50

気の放出を抑えて行う手段を提供する。

【0017】

本発明の組成物は、芳香成分と、悪臭分含有製品から悪臭分の放出の減少を可能にする有効量のウンデシレン酸及びその誘導体から選ばれるウンデシレン酸成分とを含有すると共に、ウンデシレン酸成分が5/95～30/70の範囲の比でメチルエステルを含有するものであることを特徴とするウンデシレン酸成分と媒体中の芳香剤とを、ウンデシレン酸成分（以下、「ウンデシレン酸及び/又はその誘導体」又は「ウンデシレン酸誘導体」と称する場合がある）の濃度がプレミックス用の媒体約5～約50重量%となるようにプレミックスし、次いで得られたプレミックスを脱臭が望まれる又は脱臭用に用いられる製品又は担体に加えることによって、ウンデシレン酸及び/又はその誘導体を製品に加えて芳香成分の望ましくない除去を減少させる。ウンデシレン酸及びその誘導体と所望の芳香成分とを上記の濃度でプレミックスすることにより芳香成分の放出時間が長くなった組成物もたらされることも判明した。ここで芳香成分の放出性が改良された組成物とはウンデシレン酸及び/又はその誘導体を芳香成分と組合せた組成物であって芳香成分の多くの放出がこの組成物のない場合に比しより長時間制御される組成物を意味する。この芳香の強さの実質的な低下を最小にしながら芳香の放出をより長くしたい場合に特に有利である。

10

【0018】

本発明はまたウンデシレン酸及びその誘導体、特にそのエステル誘導体が非水性系環境でさえ臭気の除去に有用であるという予期せざる効果をもたらす。特に、ウンデシレン酸、そのエステル及び塩及び他の誘導体は機械的な助力（即ちスプレー）又は緊密な接触なしで空气中に揮発するときでさえ臭気を除去する効果を維持する。スプレー製品を調合しそして繊維材料に付与する場合、ウンデシレン酸及びその誘導体は、意外にも、タバコの煙の臭気、便臭、料理臭、体臭及び女性臭等の、一般に用いられるシクロデキストリン（米国特許第5,534,165号、第5,714,137号、第5,668,097号、第5,783,544号、第5,942,217号、第5,968,404号参照）以外の、一般的な場所の臭の除去に極めて優れていることが判明した。特に改良された性能は、約5～約50%のウンデシレン酸及び/又はその誘導体を含むプレミックス用芳香組成物でみられ、より好ましくはプレミックスが約60～90%のエチレンウンデシレネートと約10～40%のメチルウンデシレネートの混合物10～30%と残りが芳香成分とからなる場合である。

20

30

【0019】

このプレミックスの改良された臭気中和性能は、たとえば約0～40%のアルコール、0.2～10%の界面活性剤と、残りが水からなる繊維用スプレーに約0.5～2.0重量%の濃度で用いたときにも観察される。メチルウンデシレネートとエチルウンデシレネートの組合せはエチルウンデシレネートに固有のより低い臭気を保持した上、メチル成分のより大きな効力をそれ自身の溶媒様臭気を最小にしながら最適の悪臭中和を得るよう、十分に低い濃度で発揮する。

【0020】

ウンデシレン酸及びその誘導体、特にそのメチルとエチルエステル、を含有する組成物の使用は、意外にも、炎を保持しうる製品中又は他の動的エネルギー源を用いる製品中のように、組成物が燃焼したり加熱される雰囲気からの臭気を除去する。またウンデシレン酸及びその誘導体、特にそのメチル及びエチルエステル、の大気中への蒸発は、ウンデシレン酸及び/又はその誘導体が臭気発生源と直接接していなくとも大気中に分散している悪臭を除去することが認められた。

40

【0021】

特に有効な臭気中和剤にはウンデシレン酸、ウンデシレン酸の塩（たとえばナトリウム、カルシウム及び亜鉛塩）、ウンデシレン酸の単純エステル（たとえばメチル以外のエチル、プロピル、ブチルエステル）、ウンデシレネートシリコンエステル及びウンデシレン酸メチルエステル類の組合せがある。

50

【 0 0 2 2 】

【 発明の実施の形態 】

本発明は固体、流体及び気体から悪臭分を除去するための改良された組成物及び方法を提供する。タバコの煙、体臭、失禁及び尿臭、食品及び料理臭、さらには悪臭呼吸等を含む多くの一般的な場所での臭気（原因化合物としては種々のスルフィド及び硫黄メルカプタン等がある）を除去するウンデシレン酸誘導体を含有する芳香組成物を提供する。

【 0 0 2 3 】

一の態様において、ウンデシレン酸成分はメチル及びエチルエステル形で用いられる。好ましくは、ウンデシレン酸 / 誘導体を溶液中の芳香成分とプレミックスして、最終製品の最終組成物がウンデシレン酸 / 誘導体を約 5 0 重量%より少ないが約 0 . 1 重量%より 10
は多く含むように臭気中和性「プレミックス」又は「ONP」をつくる。またはウンデシレン酸 / 誘導体を未芳香化担体（キャリア）中に含有させてもよい。またONPは芳香成分（フラクランス、フレーバー）、担体成分をウンデシレン酸 / 誘導体と適宜の順序で溶液中にてプレミックスして「プレミックス」を形成しうる。好ましくはウンデシレン酸 / 誘導体はプレミックス組成物の約 3 0 重量%よりは多く、約 5 0 重量%より少ない。本発明の非限定的例として、プレミックスを除去されるべき臭気又は悪臭のある担体基材、組成物又は物品に加えて最終製品をつくることができ、その際最終製品の約 0 . 1 ~ 1 0 0 重量%がプレミックスからなりうる。これらの組成物は、たとえば 3 - メチル - 2 - ヘキサン酸（汗に存在）、カブロン酸（ランシド・バターに存在）、スカトール（糞の臭気成分）、メチルスルフィド（腐った卵が生ずる臭気）等の感ずる臭気を顕著に減少する。 20
 意外にもプレミックス中のウンデシレン酸 / 誘導体の高すぎる濃度（典型的には 3 0 - 5 0 % 過剰）は臭気や風味の知覚に悪影響をもたらしてプレミックスによる改善効果が示されていないことが判明した。

【 0 0 2 4 】

別の態様において、ウンデシレン酸 / 誘導体をローソク等の炎を維持しうる製品に入れる。別の態様において、ウンデシレン酸をそのメチル及びエチルエステル形で用いる。このウンデシレン酸 / 誘導体を、最終製品又は組成物がウンデシレン酸 / 誘導体を約 5 0 重量%より少なく約 0 . 1 重量%よりは多く含むように芳香ブレンドとプレミックスする。好ましくは、この芳香プレミックスは最終製品又は組成物の約 2 0 重量%よりは少なく約 2 重量%よりは多く存在する。最終製品又は組成物中のウンデシレン酸 / 誘導体の好ましい 30
濃度は 0 . 1 ~ 0 . 4 重量%の範囲である。意外にも、ウンデシレン酸及びそのエステル誘導体は、スカトールや料理臭やタバコ臭等の悪臭がスプレー、混合、濾過、静電気沈澱等の機械的補助作業なしに大気から除去されるように、燃えているローソクから放出される。

【 0 0 2 5 】

本発明の方法及び組成物は物理的状態や製品形態には制限がなく、たとえば水性系及び非水性系製品、発泡体、粉末、粒状物、ゲル、エーロゾル、非エーロゾル、セラミック、吸取り紙、ワックス、マイクロカプセルビイクル、相変化マイクロカプセルビイクル、プラスチック、ポリマー、不織布、不活性担体（たとえばシリカ）等に含有されうる。

【 0 0 2 6 】

本発明の組成物及び方法は多くの製品用途に用いうる。たとえばカーペット、浴室ケア製品、ベビーケア製品、デオドラント剤、発汗防止剤、女性生理用製品、室内清浄機、空気清浄機、ローソク、ペットケア製品、布 / 洗濯ケア製品、成人失禁製品、ハンドデオドラント / 衛生製品、経口衛生剤、家庭用洗浄剤、コロン、香料、ヘアケア製品、エアコンディショニング / 住宅 / 工業加熱用途、ハンドクリーナー、ふきとり材、口臭防止剤、オシメ、殺虫剤、忌避剤等に用いうる。

【 0 0 2 7 】

本発明の組成物の好ましい濃度を次表に重量基準で示す。

【 0 0 2 8 】

【 表 1 】

10

20

30

40

50

表1

臭気中和用プレミックス (ONP)		
	許容しうる範囲 (重量%)	好ましい範囲 (重量%)
芳香成分	50 - 95%	70 - 90%
ウンデシレン酸 及び/又は 誘導体	5 - 50%	10 - 30%

10

【0029】

表1には本発明のプレミックス組成物での許容しうる及び好ましい範囲、即ちプレミックスが最終製品中に希釈される前の濃度範囲を示す。

【0030】

【表2】

表2

最終製品		
	許容しうる範囲 (重量%)	好ましい範囲 (重量%)
プレミックス	0.1 - 100%	2 - 20%
ウンデシレン酸 及び/又は 誘導体	0.1 - 50%	0.1 - 20%

20

【0031】

表2には最終製品のための本発明の組成物での許容しうる及び好ましい範囲を示す。

【0032】

【表3】

表3

芳香成分を加える前のプレミックス中のウンデシレネート	
	好ましい範囲
メチルウンデシレネート	10 - 40%
エチルウンデシレネート	60 - 90%

40

【0033】

表3には芳香成分の添加なしに分析したときのプレミックスでのメチル及びエチルウンデシレネートの好ましい範囲を示す。プレミックス及び最終製品中でのメチルとエチルウンデシレネート間の好ましい範囲を示すものである。

【0034】

50

次の例は本発明の組成物及び本発明外の参考例の組成物の製造と使用を例証するものである。これらは例示であり、本発明を制限するものではない。参考例はウンデシレン酸成分が単一化合物からなる例であり、例1及び例2が参考例である。特に断りのない限り、部及び%は重量基準で示す。温度はセッション温度で示す。当業者に明らかなように、以下に示す例をこえた広範囲の水性、非水性系製品が本発明の活性成分の添加により利益をうける。また、たとえば吸取り紙、セラミック、マイクロカプセル、ゲル等の種々の形で芳香成分を用いる。

【0035】

本発明の定量的性能を正確に調べるために、揮発分のパージートラップ濃縮、液-液抽出、固相抽出又は半揮発分及び非揮発分のための超臨界液体抽出を含む適宜の周知の手段を用いて、ヘッドスペース分析を行うことができる。

当業者に「固相微抽出」(SPME)として知られている手段を用いてヘッドスペース(即ちテストサンプルの臭気をもたらす揮発成分からなるサンプル上の気相)をサンプリングする。SPMEにおいて、被分析物はサンプルマトリックス、サンプル上のヘッドスペース及びカーボワックス、ポリアクリレート又はポリジメチルシロキサン相(これらの相はたとえばジビニルベンゼンポリマー、テンプレート樹脂又は多孔性炭素等の固体吸着剤と混合しうる)を被覆した溶融シリカ繊維の静止相間で平衡を確立する。上記の繊維は典型的には保護ホルダー内のステンレススチール製ブランジャーに付着している。次いで被分析物を繊維から熱脱着して、ガスクロマトグラフィーカラムHPLC又はGC/MSに運ぶ。溶媒を注入しないので、被分析物は速かに脱着し、被分析物等の最小検知が向上する。ガスクロマトグラフィー(GC)と質量分光分析の合体分析法をヘッドスペースサンプルの分析に用いる。GCが混合物を個々の成分に分離し、MSがそれらの成分がGCカラム端から出につれてそれらを検知する。MSでは被分析物が高エネルギーの電子流によって分割されていくつかの被分析物分子を正の電荷にイオン化する。次いで帯電したイオンを計量、プロットした質量対強度に従って分けて質量スペクトルを得るこの技術は臭気のプロフィールと特徴を極めて正確に示す。

【0036】

次の例で示すヘッドスペース分析はHP5973マスマスペクトロメータを備えたHP6890GCを用い、10マイクロリットルのシリンジを使ってヘッドスペースサンプルから約0.2マイクロリットルの注入容量をとり出しそれを上記装置に注入して得た。求める化合物の検知を最大にするようにカラムとセレクションのセッティングを選んだ。Supelco 2-4040ポリジメチルシロキサン毛細管カラムSPB-1(長さ60m、直径250mm、フィルム0.25mm)を用いた。(4分ランプを用いて)当初のオープン温度を80とし(15分ランプを用いて)最終温度を260にした。当初温度230、圧力15.3psi及びパージ流速92.4ml/分、合計流速95.5ml/分で、スプリットなしに前方入口を操作して多くの悪臭分を分析した。

【0037】

表4に示す次の分析内容は消費者デオドラントとして用いた所望の重量%に臭気中和用プレミックス(ONP)を希釈するのに用いた担体溶液の典型例である。

【0038】**【表4】**

10

20

30

40

表 4

成分	%
Liposorb L-20 (リボケミカル)	002.50
Aloe Vera粉末 (アロエ・コーポレーション)	000.25
Kathon CG (ローム・アンド・ハース)	000.05
ジプロピレングリコール	004.00
SDA40B (エチルアルコール、ファームコ)	055.00
脱イオン水	038.20
合計	100.00

10

【0039】

表5及び表6には例1で用いた臭気中和用プレミックス用の構成成分をケミカル・アブストラクト番号(CAS番号)と共に示す。

【0040】

20

【表5】

表5

成分	CAS番号	%
アルデヒドC-11ウンデシレンFCC	000112-45-8	000.315
アミル桂皮アルデヒド	001331-92-6	001.386
アミルサリシレート	002050-08-0	002.317
アネトールNF	004180-23-8	000.030
ベンジルアセテート	000140-11-4	004.972
ベンジルベンゾエート	000120-51-4	000.040
ベンジルプロピオネート	000122-63-4	000.378
ベンジルサリシレート	000118-58-1	003.170
シス-3-ヘキシルサリシレート	065405-77-8	000.315
シトロネロールAJ, FCC	000106-22-9	002.036
シトロネリルアセテート	000150-84-5	000.005
コパイパ油	008001-61-4	000.100
クマリン	000091-64-5	001.008
パラクレジルイソブチレート	000103-93-5	000.005
ジエチルフタレート	000084-66-2	000.009
ジメチルベンジルカルビニルアセテート	000151-05-3	000.378
ジプロピレングリコール(低臭気)	025265-71-8	020.535
エチルベンゾエート	000093-89-0	000.010
オイゲノール	000097-53-0	001.890
ガーデノール	000093-92-5	000.504

10

20

30

【0041】

【表6】

表 6

成分	CAS番号	%
ゲラニオールBJ, FCC	000106-24-1	003.229
ゲラニルアセテート、純品	000105-87-3	000.015
ヘデイオン	024851-98-7	000.630
ヘキシル桂皮アルデヒド	000101-86-0	003.780
イソオイゲノール	000097-54-1	000.025
ジャスモニル	001322-17-4	000.630
リリアル	000080-54-6	003.780
リナロール	000078-70-6	001.024
リナリルアセテート	000115-95-7	001.449
メチルベンゾエート	000093-58-3	000.074
メチルイオンガンマスプリーム	001335-46-2	001.323
p-クレジルメチルエーテル	000104-93-8	000.099
フェニルアセトアルデヒドジメチルアセ タール	000101-48-4	000.315
フェニルエチルアセテート	000103-45-7	001.134
フェニルエチルアルコール	000060-12-8	006.614
ローズオキシド (高シス)	016409-43-1	000.094
テルピネオール	000098-55-5	001.260
テルピニルアセテート	008007-35-0	001.173
テトラヒドロリナロール	000078-69-3	000.945
フィキソライド	021145-77-7	001.260
トリプラー	027939-60-2	000.126
ワニリンNF FCC	000121-33-5	000.001
ガンマーウンデカラクトン	000104-67-6	000.441
ベトロフィックスコア	032388-55-9	001.890
オリクロン	032210-23-4	006.930
シーダーウッド油ホワイトテキサス	068608-32-2	000.630
イオンアルファレギュラー	000127-41-3	000.567
サンダロール	065113-99-7	000.630
システ油、蒸溜純品	N/A	000.032
シークラセット	005413-60-5	000.252
ボイスンブレソルテ	058567-11-6	000.252
エチルウンデシレネート	000692-86-4	020.000
合計		100.000

【 0 0 4 2 】

次のデータはHPベクトラXMシリーズ4, 5 / 166 Chem Stationを用いて分析し各テストセル間の比較を行ったものである。

例 1 :

3 - メチル - 2 - ヘキサノ酸臭気体に対する臭気中和剤 / 芳香成分の効果

臭気中和用プレミックス (ONP) を表 5 及び 6 に従ってつくった。ここでONPは20重量%のエチルウンデシレネートを含有する。次いでONPを表 4 に従って担体溶液に、0% (対照)、1%及び2%濃度にて加え、テスト溶液をつくった。100%綿Tシャツ

10

20

30

40

50

布を芳香成分なしの洗剤で予備洗いし、乾燥し、4 × 4 インチ幅のテスト布をつくり、このテスト布上に3 - メチル - 2 - ヘキサン酸（人の汗に含まれる臭気成分）の0.1重量%溶液を、直径1.5インチの円形ステンシルを通してスプレーして、3分間放置乾燥した。次いで1.0%のONP溶液を2.0インチの円形ステンシルを通して悪臭のついた乾燥綿布上にスプレーし悪臭分で処理した領域のスプレーを確かなものとした。この方法を2.0%のONP溶液用及び0%対照に繰返した。

【0043】

これらのテスト布を別々のヘッドスペースガラスビン中に密封した。0%、1%及び2%ONP溶液濃度のテスト布上のヘッドスペースをサンプリングして空気スペース中の3 - メチル - 2 - ヘキサン酸の量を測定した。表7及び図1に示すように1%及び2%のONPを含有する溶液はかなりの悪臭低下を示した。

【0044】

【表7】

表7

テスト溶液中のONPの重量%	空気スペース中で検出した3 - メチル - 2 - ヘキサン酸の%
0% (ベースのみ)	8.14%
1%	0.07%
2%	0.04%

【0045】

表8は例2で用いた芳香成分用の構成成分をケミカル・アブストラクト・サービス番号（CAS番号）と共に示す。

【0046】

【表8】

表8

成分	CAS番号	%
エチルワニリン	000121-32-4	000.159
シス-3-ヘキセノール	000928-96-1	000.159
メチルサリシレートNF FCC	000119-36-8	001.714
ペパーミント油	008006-90-4	012.698
Liposorb 1-20	009005-64-5	061.143
エチルウンデシレネート	692-86-4	009.841
スペアミント油	N/A	014.286
合計		100.000

【0047】

例2：

メチルスルフィド臭気成分に対する臭気中和剤/芳香成分の効果

表8に従って芳香成分とエチルウンデシレネートを含有する臭気中和用ブレミックス（O

NP)をつくった。次いでこのONPを0% (対照)、1%及び2%濃度にて、エチルアルコール担体に加えてテスト溶液をつくった。また表8に示した成分の2%溶液からなる別のテスト溶液を、エチルウンデシレネートなしで比較用につくった。各テスト溶液2mLをメチルスルフィドのエチルアルコール溶液(濃度10%)の2mLと共にガラスビンに入れた。

各ガラスビンのヘッドスペースをサンプリングしてその空気中のメチルスルフィドを測定した。表9及び図2に示すように、2%のONPを含有するガラスビンはメチルスルフィド悪臭分の濃度がほぼ半分になっていた。

【0048】

【表9】

10

表9

テスト溶液中のONPの重量%	空気スペース中で検出したメチルスルフィドの%
0% (変性アルコール)	99.78%
1%	85.53%
2% (ウンデシレネートなし)	70.64%
2%	51.82%

20

【0049】

表10は例3で用いた芳香成分用の構成成分をケミカル・アブストラクト・サービス番号(CAS番号)と共に示す。

【0050】

【表10】

表 10

成分	CAS番号	%
アルデヒドC-16	000077-83-8	000.730
アリルカプロエートFCC	000123-68-2	000.100
ベンジルアセテート	000140-11-4	000.580
ベンジルベンゾエート	000120-51-4	077.840
ベンジルシンナメート	000103-41-3	000.030
桂皮アルコール	000104-54-1	000.260
エチルベンゾエート	000093-89-0	000.040
エチルブチレート	000105-54-4	000.370
エチルアルトール	004940-11-8	000.120
エチルプロピオネート	000105-37-3	000.350
エチルワニリン	000121-32-4	000.410
ハーコリン d	008050-15-5	010.000
イオンンベータ、純品	014901-07-6	000.200
シス-3-ヘキセノール	000928-96-1	000.020
ベトロール	000118-71-8	000.100
メチルアンスラニレート	000134-20-3	000.980
メチルシンナメート	000103-26-4	000.480
メチルイソオイゲノール	000093-16-3	001.850
オキサノン結晶	005471-51-2	003.490
ワニリンNF FCC	000121-33-5	000.480
ガンマーウンデカラクトン	000104-67-6	000.280
イオンン-アルファレギュラー	000127-41-3	001.010
ベーターダマスコン	023726-92-3	000.030
エチルラクテート	000097-64-3	000.250
合計		100.000

【 0 0 5 1 】

例 3 :

ローソクを燃焼させたときの大気中のスカトール臭に対する芳香成分と組合せてローソクワックスに加えた臭気中和剤の効果

臭気中和用プレミックス(ONP)を表10に従った成分80重量部とさらにウンデシレネート20重量部を含有させてつくった。後者はメチルウンデシレネート25%とエチルウンデシレネート75%とからなる。このONPをパラフィンに加えてからローソクに成形した。ローソクワックスの5重量%をONPとした。10重量%のスケルトンのエチル

10

20

30

40

50

アルコール溶液 4 g を含む吸取り紙を 4 つのチェンバーに入れ 30 分間放置して 1 つを悪臭対照テストケースとした。3 つの他のチェンバーの各々に次のローソク調合物を各テストチェンバーの吸取り紙に沿って入れた：表 10 に従った 5 % 芳香成分をもつローソク；ウンデシレネート入り ONP 5 % をもつローソク；及びニュージャージー州ウエインのロキット・ベンキサー製の商品名ウイザード・デュアル・アクション・クリスプ・ブリーズ（商標）のローソク（臭気対照ローソク基準）。各々のローソクを 30 分間燃焼させた後、チェンバーの空気スペースを分析した。表 11 及び図 3 に示すように、ONP 5 重量% 含有ローソクは顕著な悪臭・保護効果を示した。

【0052】

【表 11】

10

表 11

テストケース	空気中で検出したスケルトンの%
悪臭対照	100%
芳香成分 5%	36.33%
ウイザード（商標）ブランドのローソク	30.29%
ウンデシレネート含有 ONP 5%	9.07%

20

【0053】

表 12 に示す次の分析内容は布用スプレーとして用いる望ましい重量% に臭気中和用プレミックス（ONP）を希釈して用いた担体溶液の典型例である。

【0054】

【表 12】

表 12

30

成分	%
Liposorb 1-20（リポケミカル）	001.00
Kathon CG/ICP （ローム・アンド・ハース）	000.15
Triton X-100 界面活性剤 （アストロ・ケミカル）	004.00
エチルアルコール	020.00
蒸溜水	073.85
合計	100.00

40

【0055】

表 13 及び 14 には例 4 で用いた芳香成分用の構成成分を CAS 番号と共に示す。

【0056】

【表 13】

表13

成分	CAS番号	%
アルデヒドC-8 FCC	000124-13-0	000.027
アルデヒドC-9 FCC	000124-19-6	000.027
アルデヒドC-10	000112-31-2	000.027
アルデヒドC-16	000077-83-8	000.884
アシルプロエートFCC	000123-68-2	000.135
アミルブチレートFCC	000106-27-4	000.475
アウベピン	000123-11-5	000.046
ベンジルアセテート	000140-11-4	000.208
ベンジルアルコール	000100-51-6	000.170
ベンジルベンゾエート	000120-51-4	003.543
シス-3-ヘキセニルアセテート	003681-71-8	000.004
クマリン	000091-64-5	000.115
シクラメンアルデヒド、純品	000103-95-7	001.042
デルターデカラクトン	000705-86-2	000.054
ジエチルフタレート	000084-66-2	000.621
ジプロピレングリコール、低臭気	025265-71-8	054.282
エチルブチレート	000105-54-4	000.404
エチルマルトール	004940-11-8	000.075
エチルワニリン	000121-32-4	000.231
エチレンブラシレート	000105-95-3	000.486
ゲラニオールb j, FCC	000106-24-1	000.046
ヘデイオン	024851-98-7	001.996
アクアナール	001205-17-0	000.083
ヘリオトロピン	000120-57-0	000.185
ヒドロキシシトロネオールb j	000107-75-5	002.355
シス-3-ヘキセノール	000928-96-1	000.085
リリアール	000080-54-6	001.042
リナロール	000078-70-6	001.352
ライラル	031906-04-4	000.695
メチルイオノンガンマスプリーム	001335-46-2	000.676

10

20

30

40

【0057】

【表14】

表 1 4

成分	CAS番号	%
オナンシクエーテル	000110-38-3	002.569
オキサノン結晶	005471-51-2	000.193
メロナール	000106-72-9	000.142
ノナシエナル	000557-48-2	000.003
トリプラル	027939-60-2	000.081
ワニリンn f FCC	000121-33-5	000.655
ガンマウンデカラクトン	000104-67-6	004.056
ワニリンアブソリュート	008024-06-4	000.002
オイルアンダリンイタリアンセレクト	008008-31-9	000.216
2, 6-ノナジエン-1-オール	028069-72-9	000.003
レモン油n/s	008008-56-8	000.541
タゲト油	008016-84-0	000.027
コニャック油、グリーン	008016-21-5	000.081
オレンジ油	008008-57-9	002.434
ジメチルベンジルカルビニルブチレート	010094-34-5	000.054
アリルアミルグリコレート	067634-00-8	000.041
エチル-2-メチルブチレートFCC	007452-79-1	000.377
ガンマドデカラクトン	002305-05-7	000.081
ベンゾイン樹脂	009000-05-9	000.023
カシクペース345b	N/A	000.270
メチレンウンデシレネート	000111-81-9	004.000
エチルウンデシレネート	000692-86-4	012.000
アバリドbb	001222-05-5 及び 000120-51-4	000.764
ブッコキシム	075147-23-8	000.014
合計		100.000

10

20

30

40

【 0 0 5 8 】

例 4 :

異なる悪臭がくみ込んだ布の処理をONPスプレーと市販品で消費者の好みを比較検討
臭気中和用プレミックス(ONP)を表13及び14に従って芳香成分とウンデシレネート
を用いてつくった。ここでウンデシレネートはメチルウンデシレネート25重量%とエ
チルウンデシレネート75重量%からなる。このONPを表15に従い、0%(対照)、
1%及び2%濃度にて担体溶液に加えてテスト溶液をつくった。次いで100%綿デニム
布を芳香成分のない洗剤で予備洗浄し、乾燥し、4×4インチ平方に切断しテスト布をつ

50

くった。0.1重量%のスケルトンのエチルアルコール溶液とガーリック抽出分からなる悪臭溶液をつくり、各悪臭溶液を同一配置をもつ2つの別々のポンプスプレーユニットの1つに入れた。各悪臭溶液の3つのスプレーを別々に、1.5インチの円形ステンシルを通して、別々のテスト布上にスプレーし、3分間放置乾燥した。別々のテスト布をもえているタバコによる煙チェンバーに入れてタバコの煙に20分間さらした。次に1.0%と2.0%のONP溶液と0%対照溶液を、2.0インチの円形のステンシルを通して、別々に乾燥布にスプレーした。各々は異なる（即ちスカトール、ガーリック、タバコの煙）悪臭をもつ。

【0059】

また各乾燥悪臭用の別々のテスト布をオハイオ州シンシナティのプロクター・アンド・ギャンブル社製のFebreze（商標）脱臭剤で3回スプレーした。同様にして、同じポンプスプレーユニットを用いて1.0%、2.0%ONP溶液と対照溶液での処理を行った。18才から54才の25人の非喫煙女性をパネラーとして処理したテスト布と処理しないテスト布について5点法で臭気快適性を評価した（0 = 悪臭なし ~ 5 = 極めて強い悪臭）。

表15 ~ 17に示すように、ONP溶液が顕著に優れた悪臭低下を示した。

【0060】

【表15】

表15
スカトール比較

処理	平均点
対照	2.9
FEBREZE（商標）	2.9
1%ONP	1.5
2%ONP	1.0

評価点 = 0 - 5

【0061】

【表16】

表16
ガーリック臭比較

処理	平均点
対照	3.0
FEBREZE（商標）	2.0
1%ONP	2.2
2%ONP	1.5

評価点 = 0 - 5

【0062】

【表17】

表 17
タバコの煙比較

処理	平均点
対照	1.4
FEBREZE (商標)	1.2
1%ONP	0.8
2%ONP	0.6

10

評価点 = 0 - 5

【図面の簡単な説明】

【図 1】 例 1 でテストした本発明の組成物での処理後の空気スペース中に検出された悪臭（3-メチル-2-ヘキサン酸）の減少を示すグラフ。

【図 2】 例 2 でテストした本発明の組成物での処理後の空気スペース中に検出された悪臭（メチルスルフィド）の減少を示すグラフ。

20

【図 3】 例 3 でテストした本発明の組成物での処理後の空気スペース中に検出された悪臭（スカトール）の減少を示すグラフ。

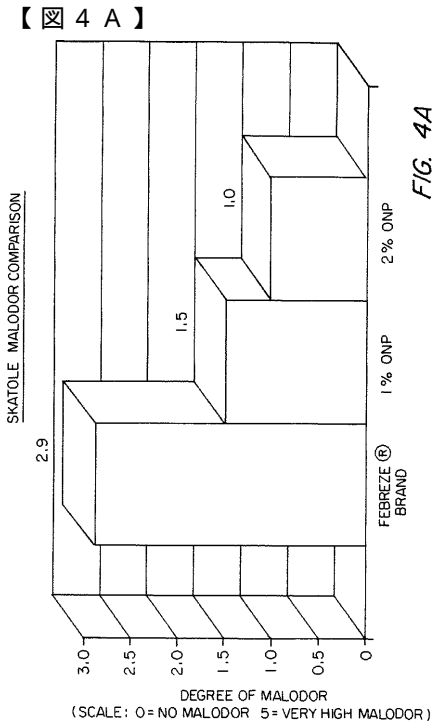
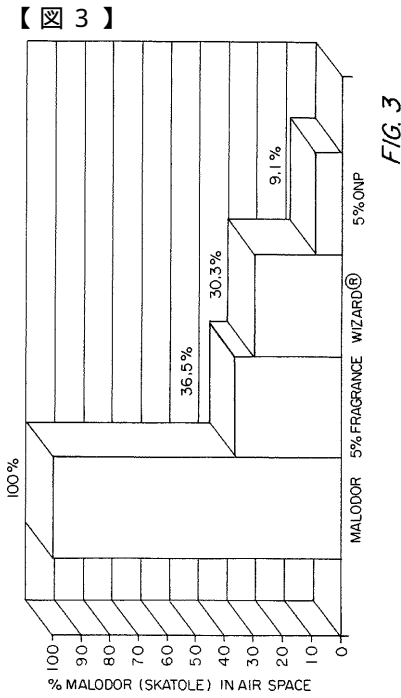
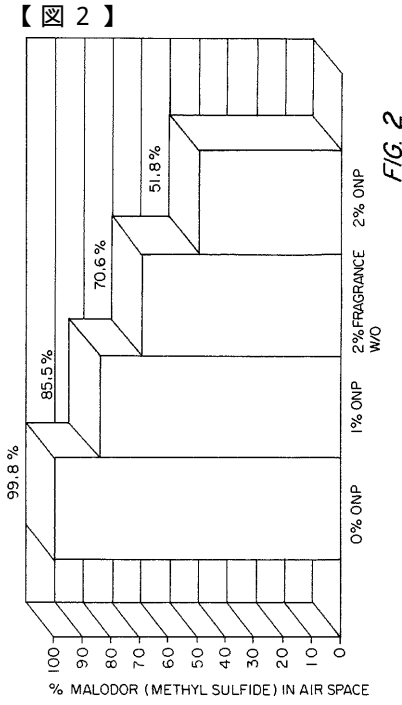
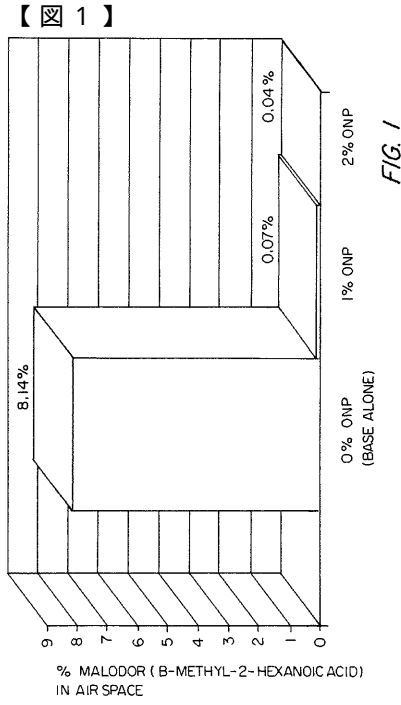
【図 4】 A - C は例 4 でテストした本発明の組成物での処理後の消費者テスト結果を示すグラフ。

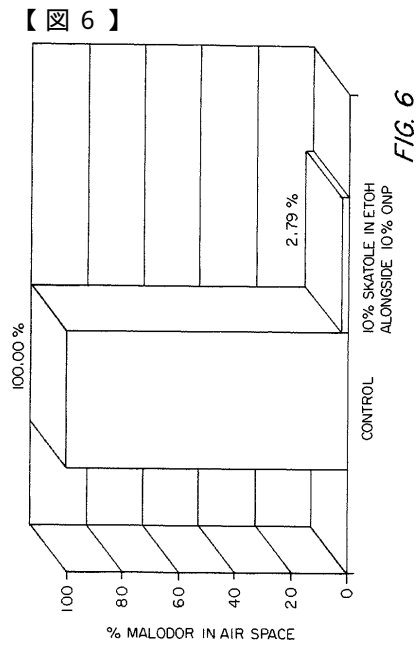
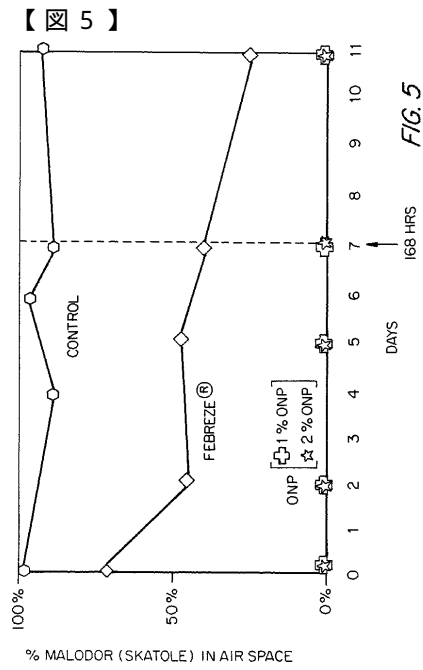
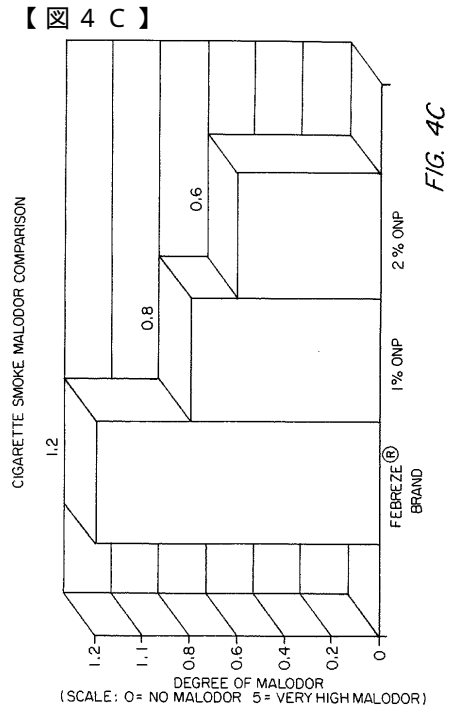
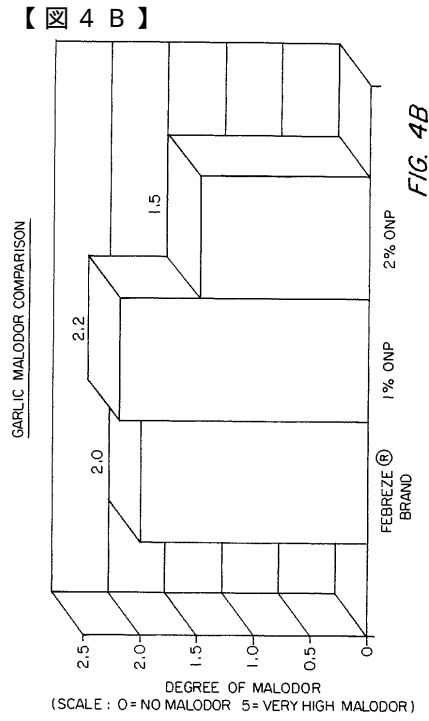
【図 5】 例 5 でテストし図 4 の A に示した本発明の組成物での処理後の空気スペース中に検出された悪臭（スカトール）の減少を示すグラフ。

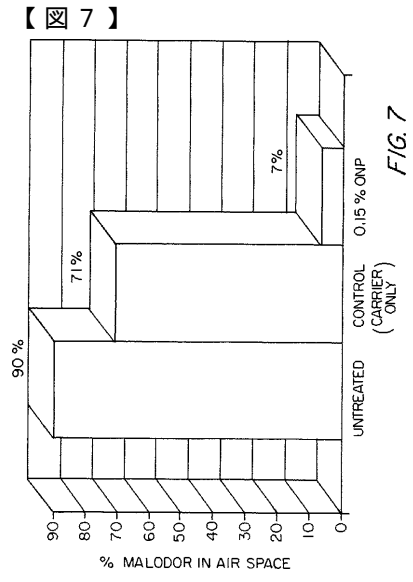
【図 6】 例 6 でテストした本発明の組成物での処理後の空気スペース中に検出された悪臭（スカトール）の減少を示すグラフ。

【図 7】 例 7 でテストした本発明の組成物での処理後の空気スペース中に検出された悪臭（スカトール）の減少を示すグラフ。

30







フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
A 6 1 Q 19/10	(2006.01)	A 6 1 K 8/37
A 6 1 Q 15/00	(2006.01)	A 6 1 Q 19/10
A 6 1 Q 13/00	(2006.01)	A 6 1 Q 15/00
A 6 1 Q 11/00	(2006.01)	A 6 1 Q 13/00 1 0 1
C 1 1 D 3/20	(2006.01)	A 6 1 Q 11/00
C 1 1 D 3/50	(2006.01)	C 1 1 D 3/20
A 6 1 Q 5/00	(2006.01)	C 1 1 D 3/50
A 6 1 Q 19/00	(2006.01)	A 6 1 Q 5/00
A 6 1 Q 9/04	(2006.01)	A 6 1 Q 19/00
A 6 1 Q 17/00	(2006.01)	A 6 1 Q 9/04
A 0 1 N 25/00	(2006.01)	A 6 1 Q 17/00
		A 0 1 N 25/00 1 0 1

(72)発明者 ヘイズ, ハリー
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 0 3 6 ハンプデン チャピン ロード 1 7 9

(72)発明者 マッジ, グラント
 アメリカ合衆国コネチカット州 0 6 8 8 3 ウエスト レディング ローンタウン ロード
 1 9 6

審査官 小川 慶子

(56)参考文献 特開平 8 - 4 0 8 0 8 (J P , A)
 特開昭 6 2 - 1 0 1 2 0 1 (J P , A)
 特開平 7 - 8 8 1 6 7 (J P , A)
 特開昭 6 2 - 9 4 1 6 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

A61L 9/01,
 C11B 9/00,
 A61Q 13/00